

Richtlinien für einheitliche Durchführung von Kautschukanalysen.

(Eingeg. 3./4. 1925.)

Der Deutsche Verband für die Materialprüfungen der Technik, der, wie bekannt, seine Hauptaufgabe darin sieht, für Prüfverfahren der Technik einheitliche Grundsätze aufzustellen und der Öffentlichkeit in Form von Richtlinien zu übergeben, hat unter anderem vor einer Reihe von Jahren einen Ausschuß für die Festsetzung solcher Richtlinien für die Prüfung von Rohkautschuk und vulkanisierten Kautschuk eingesetzt. Dieser Ausschuß, der sich aus Fachleuten der beteiligten Industrie, aus Vertretern der namhaftesten Abnahmebehörden und aus Angehörigen des Staatlichen Materialprüfungsamtes, Berlin-Dahlem, zusammensetzt, hat unter der Obmannschaft des Unterzeichneten neben noch nicht veröffentlichten Entwürfen für die mechanisch-technologische Prüfung von Kautschukwaren in einem Sonderausschuß Richtlinien für eine einheitliche Durchführung von Kautschukanalysen aufgestellt. Der Entwurf dieser Richtlinien ist in dankenswerter Weise von den Herren Dr. Haanen in Firma Felten & Guillaume in Köln-Mülheim, und Dr. Kindscher vom Staatlichen Materialprüfungsamt gefertigt und eingehend durchberaten worden. Er hat nunmehr die Zustimmung aller Fachgenossen des Ausschusses gefunden. Um ihn über den Kreis der Ausschußmitglieder hinaus auch allen übrigen Fachgenossen vor einer endgültigen Redigierung als Drucksache des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik zugänglich zu machen, hat der Ausschuß beschlossen, den Entwurf tunlichst in der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ der öffentlichen Kritik zu unterbreiten. In nachstehendem erfolgt diese Veröffentlichung in der Form, wie sie der Ausschuß vorerst verabschiedete. Der unterzeichnete Obmann knüpft hieran die Bitte, entweder in den Spalten dieser Zeitschrift, soweit dies die Redaktion für angängig erachtet, dazu Stellung nehmen oder aber etwaige Einwendungen an den unterzeichneten Obmann unter der Adresse Staatliches Materialprüfungsamt, Berlin-Dahlem, Unter den Eichen 87, schriftlich einreichen zu wollen. Die zur Kenntnis des Obmanns oder der Ausschußmitglieder bis zwei Monate nach Erscheinen in der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ gelangenden Einwendungen werden in einer nach diesem Zeitpunkt einzuberufenden Ausschußsitzung einer eingehenden Beratung unterzogen werden.

Prof. K. Memmler.

Methoden zur Analyse von Kautschuk und Kautschukwaren.

A. Haanen und E. Kindscher.

Da bis jetzt keine einwandfreien Methoden zur direkten Bestimmung von Kautschuk in Rohkautschuken, Regeneraten und Kautschukwaren aufgefunden wurden, muß der Analytiker sich darauf beschränken, sich aus dem nach einwandfreien Methoden festgestellten Gehalt an bestimmaren Anteilen ein Bild über die Zusammensetzung und den Reinkautschukgehalt der zu untersuchenden Körper zu schaffen, das annähernd der Wirklichkeit entspricht.

In nachstehendem sind die Wege angegeben, welche zur Untersuchung von Kautschuk und Kautschukwaren Anwendung finden können.

Die zu untersuchenden Stoffe enthalten neben Wasser sowohl organische als auch anorganische Anteile. Die organischen Anteile von Kautschuk und Kautschukwaren lassen sich zum größten Teil durch Extraktionsmittel entfernen und teilweise quantitativ bestimmen. In einigen besonderen Fällen sind spezielle Methoden anzuwenden.

Die anorganischen Anteile werden je nach Art entweder direkt durch Zerstören der gesamten organischen Substanz oder nach Abtrennung derselben durch Lösemittel bestimmt.

Gang der Analyse.

A. Chemische Methoden.

1. Feuchtigkeit: Kautschuk und Kautschukwaren enthalten geringe Mengen von Feuchtigkeit, deren Betrag zu bestimmen ist. Alle übrigen Analyseergebnisse sind auf trockenes Material zu beziehen.

2. Wasserlösliche Anteile und grobe Verunreinigungen. Die Bestimmung kommt in erster Linie für Rohkautschuk in Betracht. Bestimmt wird der Waschverlust.

Durch Behandeln mit warmem Wasser werden teilweise gelöst: Eiweißstoffe, Stärke, Leim, Gelatine, Glycerin, Beschleuniger, Zuckerarten. Reagiert der wässrige Auszug alkalisch, so ist darauf zu schließen, daß die Kautschukwaren mit kaust. Alkalien ausgekocht wurden.

3. Acetonextrakt. Das Aceton löst aus Kautschuk und Kautschukmischungen ganz: die Kautschukharze, den freien Schwefel, Mineralöle, Wachse, verschiedene Harze, Paraffinkohlenwasserstoffe, Anilin, Naphthalin, Celluloseester und -Äther, organische Beschleuniger, Harzöl, Lanolin, manche organische Farbstoffe; teilweise: fette Öle, oxydierte fette Öle, geschwefelte und gechlorte fette Öle, Teerbestandteile, Asphaltbestandteile.

4. Chloroformextrakt. Chloroform löst aus mit Aceton extrahierten vulkanisierten Kautschukwaren bituminöse Substanzen, zu deren Nachweis diese Extraktion ausgeführt wird. Außerdem gehen erhebliche Mengen Kautschukanteile in Lösung, wenn stark depolymerisierter Kautschuk vorhanden ist.

5. Alkoholischer Laugenextrakt. Alkoholische Lauge löst aus mit Aceton oder mit Aceton und Chloroform extrahierten Materialien die Hauptmengen von oxydierten fetten Ölen sowie von braunen und weißen Faktis; außerdem gehen Wolle, Eiweißstoffe, Kasein und Anteile von Phenolharzen in Lösung.

6. Aufschluß mit Paraffinöl. Paraffinöl läßt von dem mit Aceton extrahierten Material Cellulose, freien Kohlenstoff, gehärtete Phenolharze, Faserstoffe sowie Mineralbestandteile ungelöst.

7. Veraschung. Die Veraschung dient zur Bestimmung der anorganischen Bestandteile. 8. Schwefelbestimmungen. 9. Chlorbestimmung. 10. Kohlensäurebestimmung.

11. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. Die Stickstoffbestimmung dient zur Feststellung von Eiweißstoffen, Kasein, Leim, Gelatine und Beschleunigern, für letztere in der Form der Mikrokjeldahlbestimmung nach Bang-Gerngroß und Schaefer¹⁾. 12. Bestimmung des freien Kohlenstoffes. 13. Qualitative und quantitative Analyse der anorganischen Bestandteile.

B. Physikalische Methoden.

1. Spezifisches Gewicht im Pyknometer. 2. Viscositätsbestimmung zur Beurteilung von Rohkautschuk. 3. Quellungsvermögen. 4. Künstliche Alterung. 5. Struktur.

Ausführung der Analyse.

A. Chemische Methoden.

I. Probeentnahme und Probenvorbereitung. Im allgemeinen lassen sich für die Probeentnahme folgende Richtlinien aufstellen:

¹⁾ Z. ang. Ch. 36, 391 [1923].

1. Bevor man eine Probe zur Untersuchung vorbereitet, soll man sich überzeugen, ob dieselbe äußerlich nicht verunreinigt ist. Oberflächliche Verunreinigungen, sowie Lackschichten, welche keinesfalls der ursprünglichen Mischung entstammen, sondern zur Konservierung oder Verzierung aufgebracht wurden, sind vorsichtig mechanisch zu entfernen.

Sind die Gegenstände mit Talkum, China Clay, Stärkepulvern usw. eingepudert, so ist der nicht festhaftende Überschuß durch leichtes Abklopfen oder vorsichtiges Abstäuben mit einem weichen Haarpinsel zu beseitigen. Ausgeblühter Schwefel, Paraffinkohlenwasserstoffe, sowie wachs- und ölartige Anteile, welche der

einlagen möglichst von den übrigen Schichten abgesondert wird.

Gummikitte und Lösungen werden zunächst vollkommen getrocknet, der Rückstand wird wie unvulkanisierter Kautschuk behandelt. Ist eine Prüfung des Lösemittels erwünscht, so ist dasselbe durch Dampfdestillation abzutreiben und gesondert zu bestimmen. Bestehen Kautschukgegenstände aus verschiedenartigen Komponenten, so sind dieselben nach Möglichkeit gesondert zu behandeln.

Vor Inangriffnahme der Analyse ist die äußere und innere Beschaffenheit des Materials festzustellen. Beachtenswerte Gesichtspunkte sind: Art des Kautschuks (Rohkautschuk), Art der Vulkanisation (Kalt- oder Warmvulkanisation), Homogenität, Farbe, Porosität, Geruch (Parfümierungsmittel, Naphthalin, Anilin, Zersetzungsprodukte). Der Befund ist anzugeben.

II. Bestimmung der Feuchtigkeit. 1 bis 2 g der zerkleinerten Probe werden auf einem Uhrglas im evakuierten Exsikkator über konz. Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die hierbei auftretende Gewichtsabnahme, bezogen auf das Ausgangsgewicht, wird als Feuchtigkeit bezeichnet. Alle Analysenergebnisse sind auf trockenes Material zu beziehen.

III. Bestimmung der wasserlöslichen Anteile und groben Verunreinigungen.

a) Rohkautschuk: Proben (bis 500 g) werden auf einer kleinen Waschwalze oder in einem Mastikator zunächst mit Wasser von 40–50° und darauf mit kaltem Wasser gewaschen. Die Gewichts Differenz, auf trockenes Material bezogen, ergibt den Waschverlust. Derselbe kann durch Filtrieren des benutzten Waschwassers getrennt, als grobe Verunreinigungen und wasserlösliche Anteile angegeben werden. Die Art der groben Verunreinigungen ist besonders anzugeben (Holz, Faserstoffe, Sand usw.).

b) Kautschukwaren: Mindestens 10 g des zerkleinerten Materials werden 3 mal je 10 Minuten mit der 5 fachen Menge Wasser ausgekocht. Die vereinigten filtrierten Lösungen werden eingedampft und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die gefundene Menge gibt ein annäherndes Bild über den Gehalt an wasserlöslichen Anteilen.

Eiweißstoffe, Leim, Gelatine und Beschleuniger werden nach besonderen Methoden bestimmt. In der wässrigen Auskochung lassen sich qualitativ nachweisen:

Stärke, erkennbar an der Blaufärbung nach Zugabe von wässriger Jodlösung. Glycerin, nachzuweisen nach Linde: Borax färbt die Flamme bei Anwesenheit von Glycerin grün; mit Lakmus blaufärbte Boraxlösung wird durch Glycerin rot gefärbt²⁾. Mischt man den Rückstand mit der doppelten Menge von saurem schwefelsaurem Kalium und erhitzt rasch, so tritt ein starker Acroleingeruch auf. Leim, Gelatine durch Gerbsäurelösung. Anilin durch Chlorkalklösung oder Kaliumbichromat. Kaust. Alkalien, nachzuweisen durch Titration mit $\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4 . Indikator Phenolphthalein.

IV. Acetonextrakt. Der hierzu sowie für die Auszüge mit Chloroform und alkoholische Lauge benutzte Extraktionsapparat soll der vom V. D. E. eingeführte Normalapparat sein³⁾ (Fig. 1). Die Extraktion soll so geleitet werden, daß sich das Hebergeläß alle 2½–3½ Minuten entleert.

5 g des zerkleinerten Materials werden ohne vorhergehende Trocknung in ein mit Aceton und Chloroform extrahiertes Leinwandstückchen (etwa 8×8 cm) einge-

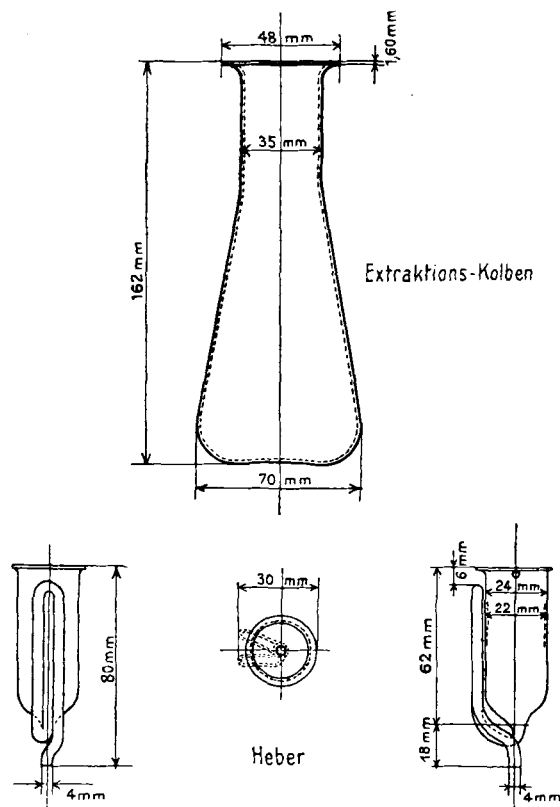


Fig. 1.

Mischung entstammen, sollen dagegen nicht entfernt werden. Sind Gummiwaren mit Glycerin eingerieben, so ist die Probe aus dem Innern des Gegenstandes zu entnehmen. Bei der Entnahme des Untersuchungsmaterials ist vor allem darauf zu achten, daß das entnommene Material einen tatsächlichen Durchschnitt der zu untersuchenden Probe darstellt.

2. Roher, regenerierter oder unvulkanisierter Kautschuk soll zur Extraktion dünn ausgewalzt und in extrahierte Leinwandstücke eingewickelt werden. Für andere Bestimmungen kommt er in kleingeschnittenem Zustand zur Anwendung.

Vulkanisierte Weichgummiprüben sowie It-Platten werden mit einer Schere soweit zerkleinert, daß sie durch ein Sieb von 40 Maschen für 1 qcm (lichte Maschenweite 1,4 mm) restlos abgesiebt werden können.

Hartgummi wird mit einer groben Feile geraspelt, bis er restlos durch ein Sieb von 40 Maschen für 1 qcm geht. Das Pulver wird durch einen Magneten von Eisenanteilen befreit.

Proben von gummiertem Tuch müssen in Stücke von 1,5 qmm geschnitten und gut gemischt werden. Bei Schläuchen, Platten usw. mit Stoffeinlagen ist der Kautschuk jeder stärkeren Schicht gesondert zu behandeln und darauf Rücksicht zu nehmen, daß der Kautschuk der Stoff-

²⁾ Z. ang. Ch. 9, 551 [1896] und 10, 5 [1897].

schlagen und so in das Hebergeläß gebracht. Das Hebergeläß wird an dem Kühler befestigt und mit diesem in den mit etwa 50 ccm Aceton und Siedesteinchen beschickten, getrockneten und gewogenen Kolben eingehängt. Im allgemeinen werden die Proben 8 Stunden ununterbrochen extrahiert. Erscheint nach dieser Zeit der Inhalt des Hebers noch gefärbt, so ist die Extraktion weitere 4 Stunden oder längere Zeit fortzusetzen. Bei Hartgummi ist mindestens 48 Stunden zu extrahieren. Alle Einzelheiten des Acetonextraktes (Ausscheidungen, Farbe, Fluoreszenz, Geruch usw.) in heißem sowie kaltem Zustand sind sorgfältig zu notieren. Nach Beendigung der Extraktion wird das Aceton bei möglichst niedriger Temperatur auf dem Wasserbad abdestilliert, der Rückstand 1 Stunde getrocknet und nach dem Abkühlen gewogen. Temperaturen über 70° sind zu vermeiden.

$\frac{\text{Gewicht des Extraktes}}{\text{Gewicht d. Probe-Feuchtigkeit}} \times 100 = \text{Proz. unkorrig. Acetonextrakt.}$

Je nach der Art des zu untersuchenden Materials müssen 1–5 Acetonextrakte angesetzt werden; je 1 Extrakt ist notwendig für:

a) Die Bestimmungen von acetonlöslichem Schwefel:

1. Der Acetonextrakt wird mit einer Lösung von 1 g Magnesiumoxyd in 20 ccm Brom-Salpetersäure versetzt und bis zur vollständigen Oxydation des Schwefels zunächst auf dem Wasserbade und später auf dem Sandbade erhitzt. Dann wird der Inhalt des Kolbens mit Wasser in eine Porzellanschale übergeführt und zur Trockne verdampft.

Der Rückstand wird dreimal mit je 5 ccm konz. Salzsäure abgeraucht. Nach Aufnahme des Rückstandes mit 5 ccm konz. Salzsäure und Verdünnen mit Wasser auf etwa 100 ccm wird die siedend heiße Lösung mit 15 ccm heißer $\frac{1}{10}$ n.-Bariumchloridlösung versetzt, das Bariumsulfat nach Stehen über Nacht abfiltriert, verascht und gewogen.

$\frac{\text{Gewicht des BaSO}_4 \cdot 0,1374}{\text{Gewicht d. Probe-Feuchtigkeit}} \times 100 = \text{Proz. acetonlösli. Schwefel.}$

2. Der Acetonextrakt wird mit 15–20 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) und einem Tropfen Brom übergossen. Nach kurzem Stehen wird der Extraktionskolben, mit einem durchlochtem Uhrglas bedeckt, auf ein kaltes Wasserbad gesetzt und 1 Stunde erhitzt. Die Mischung wird noch heiß in eine außen unglasierte Porzellanschale von etwa 5 cm Durchmesser übergeführt (Nachspülen mit konz. Salpetersäure) und auf dem Wasserbad abgedampft. Das Abdampfen wird mit je 3 ccm Salpetersäure noch zweimal wiederholt. Den zur dicksten Syrupkonsistenz eingedampften Rückstand löst man in einigen Tropfen Alkohol, verrührt in der Wärme mit einem feinpulverigen Gemisch aus Soda und Salpeter (5:3) und überstreut die Mischung noch genügend mit dem Salzgemisch. Hierauf wird sorgfältig bei 120–130° getrocknet. Das Schälchen wird mit einem gleichen (Hohlseite nach unten) bedeckt und unter vorsichtigem Anheizen bis zum Schmelzen des Inhalts erhitzt. Erhitzungsdauer $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2}$ Stunden. Die abgekühlte Schmelze wird noch warm in siedendem Wasser gelöst, angesäuert, eingedampft, dreimal mit je 5 ccm Salzsäure abgeraucht und im Rückstand nach dem Aufnehmen und Filtrieren die Schwefelsäure mit Bariumchlorid wie oben bestimmt. Es ist anzugeben, nach welcher Methode gearbeitet wurde⁴⁾.

a) Die Bestimmung des wahren freien Schwefels. Der Acetonextrakt wird mit 50 ccm einer gesättigten Lösung von Schwefel in 75% igem Alkohol ver-

setzt und das Gesamtgewicht auf 0,5 g genau festgestellt. Hierauf wird einige Minuten auf 50° erwärmt und langsam abkühlen gelassen. Etwaige Verdampfungsverluste werden durch reinen 75%igen Alkohol ersetzt. Der Kolben bleibt dann verschlossen mindestens 3 Stunden stehen, die Lösung wird hierauf vorsichtig dekantiert, der Rückstand 2–3mal mit je 5 ccm der alkoholischen Schwefellösung nachgewaschen und bei 100° eine halbe Stunde getrocknet. Der allein zurückbleibende wahre freie Schwefel kann entweder direkt als solcher oder nach der Oxydation wie unter a 1) und Fällung als Bariumsulfat gewogen werden. Die Differenz zwischen a 1 und a 2 gibt den in Aceton löslichen gebundenen Schwefel an.

b) Trennung der im Acetonextrakt enthaltenen verseifbaren und unverseifbaren Bestandteile. Der getrocknete Acetonextrakt wird mit 25 ccm $\frac{1}{2}$ n.-alkoholischer Kalilauge 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann wird der Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter übergeführt und in 3–4 Portionen mit dem gleichen Volumen heißen Wasser

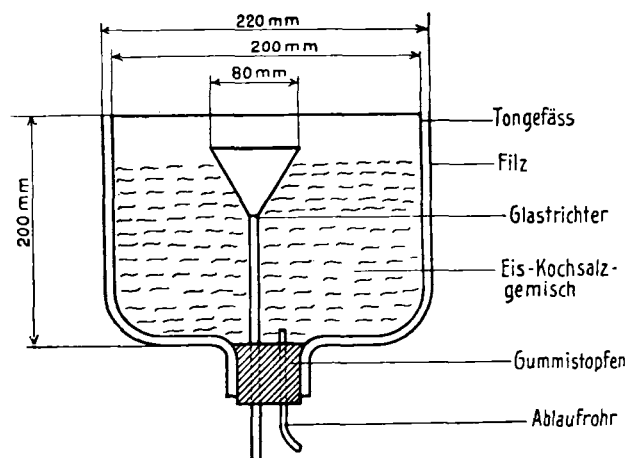


Fig. 2.

nachgespült. Nach dem Erkalten ist der Kolben des Extraktionsapparates mehrmals mit Petroläther auszuspielen und mit letzterem die alkalische Lösung im Scheidetrichter auszuschütteln. Die Extrakte werden durch Abgießen in einem zweiten Scheidetrichter gesammelt und mehrfach mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen. Die so erhaltene Lösung der unverseifbaren Anteile wird in einem gewogenen Gefäß eingedampft und der Rückstand nach dem Trocknen gewogen.

$\frac{\text{Gewicht des Rückstandes}}{\text{Gewicht d. Probe-Feuchtigkeit}} \times 100 = \text{Proz. unverseifb. Anteil des Acetonextraktes}$

Die in dieser Weise abgeschiedenen unverseifbaren Stoffe werden mit heißem absolutem Alkohol erschöpfend ausgezogen. Die alkoholische Lösung wird vom unlöslichen Rückstand getrennt, auf 50 ccm eingengt und 1 Stunde in einem Eis-Kochsalz-Gemisch (1 kg Eis + 1 kg Salz) bei mindestens –5° aufbewahrt. Die ausgeschiedenen festen Stoffe werden in einem Kältrichter⁵⁾, (Fig. 2) abfiltriert und mit 100 ccm auf die gleiche Temperatur gekühlten Alkohol von 90 Vol. % nachgewaschen. Der auf dem Filter verbleibende Rückstand wird durch Übergießen mit warmem Chloroform in ein gewogenes Gefäß übergeführt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen.

$\frac{\text{Gewicht d. Rückstandes} - \text{Gewicht d. darin enth. Schwefels}}{\text{Gewicht der Probe-Feuchtigkeit}} \times 100$
werden als Prozente feste Paraffinwasserstoffe + Wachs

³⁾ E. T. Z. 1922, S. 295, 483 f.

⁴⁾ Zu 2. s. Lunge-Berl, VII. Aufl., Bd. III, S. 1220.

⁵⁾ E. T. Z. 1922, S. 483 f.

angesprochen (eine Trennung ist durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 150° möglich). Das alkoholische Filtrat wird auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, mit kleinen Tetrachlorkohlenstoffmengen (etwa 10 ccm) in einen Scheidetrichter übergeführt und mit konzentrierter Schwefelsäure in Anteilen von je etwa 15 ccm solange ausgeschüttelt, bis keine Verfärbung der Säure mehr auftritt. Nach dem Ablassen der Säure gibt man zu der Tetrachlorkohlenstofflösung Wasser und 100 ccm Äther. Dann schüttelt man aus, läßt das Wasser ablaufen und wiederholt das Ausschütteln mit neuen Wassermengen so oft, bis das Waschwasser keine saure Reaktion mehr zeigt. Die Tetrachlorkohlenstofflösung wird in ein gewogenes Gefäß übergeführt und das Lösungsmittel auf dem Wasserbade abdestilliert. Der

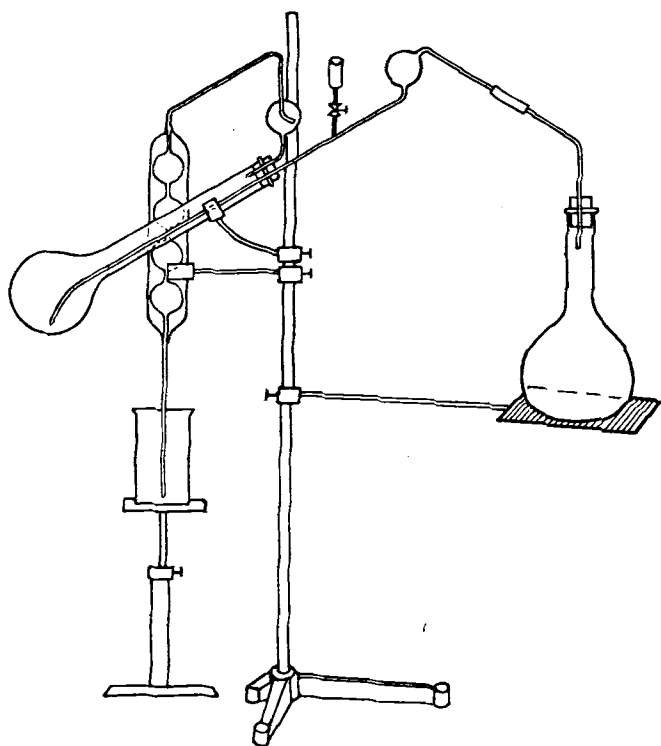


Fig. 3.

Rückstand wird bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Derselbe ist als flüssige Paraffinkohlenwasserstoffe + Schwefelanteil anzusprechen.

In den beiden Paraffinrückständen wird der Schwefel nach dem gleichen Verfahren bestimmt wie bei „freiem Schwefel“ angegeben.

$$\frac{\text{Gewicht d. Rückstandes} - \text{Gewicht d. darin enth. Schwefels}}{\text{Gewicht der Probe-Feuchtigkeit}} \times 100$$

werden als Prozente flüssige Paraffinkohlenwasserstoffe angesprochen. Die wässrige alkalische Lösung, welche bei der ersten Petrolätherausschüttelung zurückbleibt, wird im Scheidetrichter mit Schwefelsäure angesäuert und erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherextrakt wird mit Wasser ausgewaschen, in ein gewogenes Gefäß übergeführt, eingedampft, getrocknet und gewogen.

$$\frac{\text{Gewicht des Rückstandes}}{\text{Gewicht d. Probe-Feuchtigkeit}} \times 100 = \text{Proz. verseifbare Anteile.}$$

Ist aus einer starken Trübung des sauren wässrigen Rückstandes nach der Ausschüttelung der verseifbaren Anteile zu vermuten, daß ursprünglich Cellulosederivate vorhanden waren, so wird der Rückstand mit Ammoniak neutralisiert und fast zur Trockne eingedampft. Man setzt 10 ccm Kuoxam zu und läßt 12 Stunden unter öfterem

Umschütteln stehen. Aus dem Filtrat wird nach Zusatz von Salzsäure mit verdünnter Schwefelsäure die Cellulose gefällt, abfiltriert, getrocknet und gewogen. — Die verseifbaren Anteile enthalten Harzsäuren, Fettsäuren und Ölsäuren. Die Harzsäuren werden nach der Methode von Twitchell bestimmt. Ist eine solche Trennung notwendig, so sind 2–3 g des Gemisches von Fett- und Harzsäuren erforderlich, welche durch eine besondere Extraktion einer entsprechenden Menge des Ausgangsmaterials darzustellen sind. Die Untersuchung wird ausgeführt nach der Konventionsmethode⁶⁾.

c) Bestimmung der organischen Beschleuniger. Die am häufigsten angewandten Beschleuniger sind: 1. Aldehydammoniak, Vulkacit A. 2. Thiocarbanilid, Diphenylthioharnstoff, Vulkacit Ca. 3. Diphenylguanidin, Vulkacit D; in Frankreich Nurac, in Amerika D P G. 4. Hexamethylenetetramin, Vulkacit H; in Amerika Hexa. 5. Piperidylthiocarbaminsäures Piperidin, Vulkacit P. 6. Triphenylguanidin (gebräuchlich in England und Amerika). 7. Paranitosodimethylanilin (England Accelerene). 8. Nitrosophenol. 9. Nitrosobenzol. 10. Äthylidenanilin. 11. Anilin. 12. Paraphenylendiamin. 13. Orthotolybiguanidin, Vulkacit 1000. — Diese Körper sind alle stickstoffhaltig.

Die organischen Beschleuniger werden, soweit nicht durch die Vulkanisation eine Zersetzung aufgetreten ist, von Aceton gelöst. Einen qualitativen Nachweis der Beschleuniger ergibt eine Stickstoffbestimmung im Acetonextrakt nach Kjeldahl. Die Mikrobestimmung nach Bang-Gerngroß und Schaefer⁷⁾ eignet sich hierfür am besten (Fig. 3).

Der heiße Acetonextrakt wird direkt nach der Extraktion in einen Mikrokjeldahlkolben (100 ccm) übergeführt und das Lösemittel abdestilliert. Man setzt dem Rückstand 3–4 Tropfen 10% Kupfersulfatlösung sowie 5 ccm konz. Schwefelsäure zu und erhitzt über freier Flamme, bis die Flüssigkeit klar geworden ist. Die weitere Analyse wird genau nach der oben angeführten Originalvorschrift ausgeführt. Enthält der Acetonextrakt mehr als 0,06% Stickstoff, auf Reinkautschuk berechnet, so ist die Anwesenheit von stickstoffhaltigen Beschleunigern mit sehr großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen.

d) Zur Entscheidung der Frage, ob reiner Para- oder Ceylon-Kautschuk vorliegt. Hierzu wird ein Acetonextrakt mit Benzol aufgenommen und diese Lösung im Polarisationsapparat auf ihre optische Aktivität geprüft. Para-, Ceylon- sowie Methyl-Kautschuk H und W/ND drehen das polarisierte Licht nicht⁸⁾. Die Harze aller anderen Kautschuksorten zeigen eine mehr oder weniger große Rechtsdrehung. Enthält das Untersuchungsmaterial aceton- und benzol-lösliche fremde Harze, Harzöle oder sonstige optisch aktive Körper, so läßt sich die Frage nicht entscheiden. Aus der Farbe des Acetonextraktes lassen sich Rückschlüsse auf Anwesenheit von Teer- und Asphaltbestandteilen sowie acetonlöslichen Farbstoffen ziehen.

V. Chloroformextrakt. (Nur auszuführen bei vulkanisierten Kautschukproben.) Das mit Aceton extrahierte Material wird, ohne das anhaftende Aceton zu vertreiben, in einem zweiten gewogenen Kolben mit Chloroform 4 Stunden extrahiert. Das Lösemittel wird abdestilliert und der Rückstand 1 Stunde bei 100° getrocknet und gewogen.

$$\frac{\text{Gewicht des Extraktes}}{\text{Gewicht d. Probe-Feuchtigkeit}} \times 100 = \text{Proz. Chloroformlösliches.}$$

⁶⁾ Siehe Einheitsmethoden des Verbandes der Seifenfabrikanten Deutschlands 1910, S. 58.

⁷⁾ Z. ang. Ch. 36, 391 [1923].

⁸⁾ Z. ang. Ch. 23, 49 [1910].

Da vulkanisierte Kautschuke stets geringe Mengen chloroformlösliche Anteile enthalten, ist es üblich, einen Chloroformextrakt von bis zu 4% auf Reinkautschuk berechnet, als normal zu bezeichnen. Zeigt der Chloroformextrakt Fluoreszenz oder ist er dunkler als strohgelb gefärbt, so waren in der Mischung bituminöse Substanzen vorhanden. Gegebenenfalls wird der Kolbeninhalt mit Normalbenzin (Kahlbaum) aufgekocht, 12 Stunden stehen gelassen, die Lösung abfiltriert und Kolben sowie Filter dreimal mit kleinen Mengen Normalbenzin nachgewaschen. Der Filtrerrückstand wird mit warmem Benzol in den Kolben zurückgelöst, das Lösemittel verdampft, der Rückstand, welcher als Hartasphalt anzusprechen ist, getrocknet und gewogen.

$$\frac{\text{Gewicht des Rückstandes}}{\text{Gewicht d. Probe-Feuchtigkeit}} \times 100 = \text{Proz. Hartasphalt.}$$

Überschreitet die Menge des Chloroformextraktes die oben angegebene Grenze, ohne durch seine Farbe auf die Anwesenheit von bituminösen Substanzen hinzuweisen, so sind erhebliche Mengen von Kautschukbestandteilen in Lösung gegangen. Dies deutet darauf hin, daß das Material entweder schlecht vulkanisiert war, Regenerate enthielt oder durch mechanische Bearbeitung stark depolymerisiert wurde. Nachweis des Kautschuks qualitativ mit Chlorschwefel. Sind Asphalte in unvulkanisierten Mischungen zu bestimmen, so ist das Material hierzu einer Vulkanisation zu unterwerfen.

VI. Extrakt mit $\frac{1}{2}$ n.-alkoholischer Kalilauge. Das mit Aceton und Chloroform extrahierte Kautschukmaterial wird bei 50–60° getrocknet und im Normalextraktionskolben mit 50 ccm Benzol übergossen. Nach mindestens 12 stündigem Stehen fügt man zu der Quellung 50 ccm $\frac{1}{2}$ n.-alkoholische Kalilauge und erhitzt 4 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden. Die Lösung wird durch Filtration vom Kautschuk getrennt, letzterer durch Verreiben im Porzellanmörser mit heißem Alkohol und Wasser erschöpfend ausgewaschen und das Filtrat mit den Waschflüssigkeiten nahezu zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit Wasser (etwa 100 ccm) aufgenommen und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt, bis derselbe farblos bleibt. Der Ätherauszug wird nach gründlichem Waschen mit Wasser möglichst ohne Sieden eingedampft und nach dem Trocknen bei 100° zur Wägung gebracht.

$$\frac{\text{Gewicht des Rückstandes}}{\text{Gewicht d. Probe-Feuchtigkeit}} \times 100 = \text{Proz. alkohol. Kalilaugenextrakt.}$$

Die Bestimmung des im Laugenextrakt enthaltenen Schwefels erfolgt nach demselben Verfahren wie die Bestimmung des Schwefels im Acetonextrakt (vgl. a 2).

$$\frac{\text{Gewicht des Bariumsulfats}}{\text{Gewicht d. Probe-Feuchtigkeit}} \times 0,1374 \times 100 = \text{Proz. Schwefel im Laugenextrakt.}$$

In einem weiteren Laugenextrakt läßt sich nach der Mikrokjeldahlmethode (siehe Acetonextrakt) der Stickstoff bestimmen und hieraus durch Multiplikation mit 6,25 der angenäherte Eiweißgehalt errechnen. Zieht man die Summe aus gefundenem Schwefel und Eiweiß von der Gesamtmenge des alkoholischen Laugenextraktes ab, so kann man unter Berücksichtigung der im Acetonextrakt gefundenen Fett- und Ölsäuren annähernd auf den Gehalt an oxydierten sowie geschwefelten oder gechlorten Ölen schließen.

Phenolharze lassen sich quantitativ nicht bestimmen. Man erkennt sie am Geruch des Extraktes sowie an der Reaktion mit Brom.

VII. Aufschluß mit Paraffinöl. Zur Ausführung der Bestimmung wird die 1 g der ursprünglichen Probe entsprechende Menge des mit Aceton und Chloro-

form ausgezogenen und bei 50–60° getrockneten Materials in einem mit Luftkühler versehenen und gewogenen Erlenmeyer-Kölbchen von 200 ccm Inhalt mit 25 ccm „Paraffin flüssig D. A. B. 5“ übergossen und solange auf Temperaturen unterhalb 300° erhitzt, bis die Kautschuksubstanz gelöst ist. Der Kolben wird nach dem Abkühlen mit Benzol fast gefüllt und 24 Stunden lang zum Absetzen des Niederschlages stehen gelassen. Die überstehende Flüssigkeit wird alsdann auf einen mit doppelten Filterscheibchen und langfaserigem Asbest versehenen, gewogenen Goochtiegel abdekantiert und abgesaugt; die ablaufende Flüssigkeit wird so oft zurückgegossen, bis sie vollkommen klar abläuft. Der Inhalt des Kölbchens und der Rückstand auf dem Goochtiegel werden wiederholt mit heißem Benzin ausgewaschen, bis das Filtrat wasserhell abläuft; man wäscht dann noch mehrmals mit Alkohol und Äther und trocknet bei 100° Gooch-Tiegel und Kölbchen im Trockenschranke. Wenn eine Zentrifuge zur Verfügung steht, ist an Stelle der Filtration mehrmaliges Dekantieren im Kölbchen unter Zuhilfenahme der Zentrifuge statthaft. Das Kölbchen wird dann nach Austreiben des Restes der Waschflüssigkeiten durch Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht gewogen.

Bei der vorstehend beschriebenen Arbeitsweise werden außer den mineralischen Zusätzen auch organische, in „Paraffin flüssig“ unlösliche Füllstoffe, wie Ruß, Cellulose usw. mitbestimmt.

Erfolgt unter den oben angegebenen Arbeitsbedingungen die Lösung des Kautschukmaterials in „Paraffin flüssig“ nicht innerhalb 8 Stunden, was die Anwesenheit bestimmter Regenerate anzeigt, so ist höher und länger zu erhitzen, bis sich alles gelöst hat.

Bei Goldschwefel enthaltenden Mischungen verwendet man als Lösungsmittel Anisol. Da die Filtration bei Anwesenheit von Goldschwefel erschwert ist, muß die Abscheidung durch Zentrifugieren erfolgen.

$$\frac{\text{Gewicht des unlöslich. Rückstandes}}{\text{Gewicht der Probe-Feuchtigkeit}} \times 100 = \text{anorganische Füllstoffe, evtl. vorhandene Faserstoffe, gehärtete Bakelite und Kohle.}$$

Die Anwesenheit von Faserstoffen ist mikroskopisch zu ermitteln. Der Aufschluß kann auch nach Frank und Markwald im Autoklaven mit Xylol erfolgen⁹⁾. Es ist anzugeben, nach welchen Verfahren der Aufschluß erfolgt ist.

VIII. Veraschung. Die einfachste Veraschung erfolgt im Porzellantiegel, welcher in einen entsprechenden Ausschnitt einer Asbest- oder Eisenplatte (15×15 cm) eingelassen ist. Die Einwäge beträgt etwa 1 g. Die Erhitzung wird so geleitet, daß zunächst die flüchtigen Anteile abdestillieren, worauf durch stärkeres Erhitzen die Veraschung vollendet wird.

Die gleiche Bestimmung läßt sich in einem Verbrennungrohr im Stickstoffstrom ausführen. Um die Einwirkung des freien Schwefels auf die organischen Füllstoffe bei der Erhitzung zu vermeiden, verwendet man vorteilhaft mit Aceton extrahiertes Material.

Die genaue Feststellung der Mineralbestandteile erfolgt durch Veraschung auf nassem Wege nach Rothe (siehe qualitative und quantitative Bestimmung der anorganischen Anteile in Gummimischungen).

IX. Schwefelbestimmungen. a) Gesamtschwefel. Zur Bestimmung des Gesamtschwefels wird nach Rothe 1 g des Kautschuks in einem Jenaer Rundkolben (200 ccm) mit 1 g Magnesiumoxyd und 30 ccm Bromsalpetersäure versetzt und erst auf dem

⁹⁾ Lunge-Berl, VII. Aufl., Bd. III, S. 1224.

Wasserbad, später auf dem Sandbad erhitzt, bis die organische Substanz vollständig zerstört ist. Hierauf wird der Kolbeninhalt auf freier Flamme unter lebhaftem Umschwenken zur Trockne eingedampft und bis zur Zerstörung der Nitate erhitzt. Im Rückstand dürfen sich keine kohligen Anteile zeigen, andernfalls ist das Verfahren zu wiederholen. Nunmehr wird der Kolbeninhalt mit 5 ccm konz. Salpetersäure aufgenommen, mit Wasser verdünnt und in eine Porzellanschale filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft und dreimal mit je 5 ccm konz. Salzsäure abgeraucht. Nach dem Aufnehmen des Rückstandes mit 5 ccm konz. Salzsäure und Verdünnen mit Wasser wird heiß filtriert, heiß nachgewaschen und im Filtrat (etwa 100 ccm) in der Siedehitze mit heißer Bariumchloridlösung die gebildete Schwefelsäure gefällt.

Der auf dem Filter befindliche unlösliche Rückstand wird mit Natrium-Kalium-Karbonat aufgeschlossen, die Schmelze mit Wasser ausgezogen und die alkalische

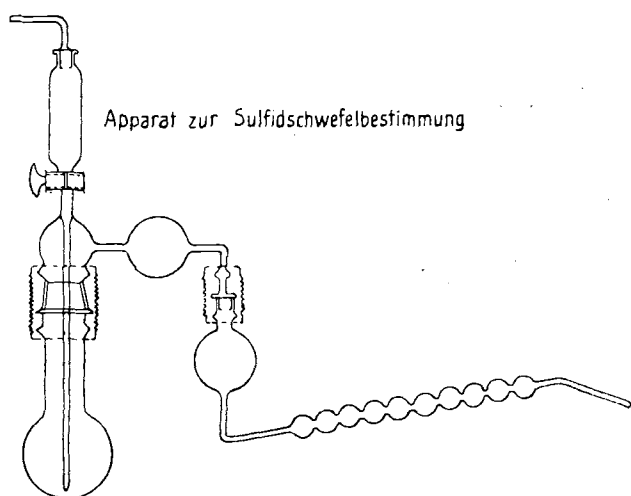


Fig. 4.

Lösung heiß filtriert. Das Filtrat wird mit Salpetersäure angesäuert, eingedampft und die Schale mit Rückstand 2 Stunden im Trockenschrank auf 135° erhitzt. Der Rückstand wird mit Salpetersäure durchfeuchtet, mit Wasser aufgenommen und von der Kieselsäure und etwa vorhandenen Antimonsäure abfiltriert. Das Filtrat wird in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft, dreimal mit Salzsäure abgeraucht, mit etwa 5 ccm HCl aufgenommen, mit Wasser verdünnt und darin in der Siedehitze die Schwefelsäure mit heißer Bariumchloridlösung gefällt.

Aus der Summe der Bariumsulfatniederschläge läßt sich der Gesamtschwefel errechnen.

Die Bestimmung des Gesamtschwefels kann auch nach Lunge-Frank-Markwald erfolgen¹⁰⁾. Das benutzte Verfahren ist im Analysenbericht anzugeben.

b) Acetonlöslicher Schwefel (siehe Acetonextrakt). c) Schwefel im Laugenextrakt (siehe Extrakt mit 1/2 n.-alkoholischer Kalilauge).

Zur Bestimmung des anorganisch gebundenen Schwefels extrahiert man 1 g der Probe mit „Paraffin flüssig“ (siehe VII. Aufschluß mit Paraffinöl). Der hierbei erhaltene Rückstand wird in den von Hinrichsen in den Mitteilungen des kgl. Materialprüfungsamtes, 1907, S. 322, angegebenen Apparat (Fig. 4) mit dem Zehnkugelrohr mit etwas destilliertem Wasser übergeführt. Sodann leitet man unter Erhitzen Kohlensäure hindurch und zersetzt mit gut ausgekochter Salzsäure. Enthält der zu zersetzende Rückstand Eisenoxyd, so muß reichlich Zinnchlorür oder metallisches Zink zugesetzt werden. Der entweichende Schwefelwasserstoff wird in

der Vorlage (Zehnkugelrohr) in 50 ccm Bromsalzsäure aufgefangen. Der Inhalt des Zehnkugelrohres wird in ein Becherglas gespült und nach Zusatz von etwas Chlor-natrium eingeeengt.

Der Inhalt des Zersetzungskolbens wird abfiltriert und die Flüssigkeit mit dem Inhalt des Zehnkugelrohres vereinigt. Die hierin enthaltene Schwefelsäure, welche einerseits aus den Sulfiden, andererseits z. B. aus dem Calciumsulfat stammt, wird in üblicher Weise mit Chlorbarium gefällt und zur Wägung gebracht. Der reine Sulfidschwefel wird erhalten, wenn man den Inhalt des Zehnkugelrohres für sich allein verarbeitet.

Der auf dem Filter befindliche Rückstand wird verascht und mit Natrium-Kalium-Karbonat aufgeschlossen. Die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen, die alkalische Lösung heiß filtriert und mit Wasserstoffsperoxyd oxydiert. Die Lösung wird dann mit Salpetersäure angesäuert eingedampft und die Schale mit Rückstand 2 Stunden im Trockenschrank auf 135° erhitzt. Die weitere Verarbeitung geschieht wie die des unlöslichen Rückstandes bei „IXa Gesamtschwefel“. Addiert man das so erhaltene Gewicht des Bariumsulfats zu dem Bariumsulfat, welches aus dem Inhalt des Zehnkugelrohres und des abfiltrierten Kolbeninhaltes stammt, so erhält man aus der Summe den gesamten an anorganische Anteile gebundenen Schwefel.

e) Vulkanisationsschwefel = Gesamtschwefel — (freier Schwefel + Schwefel im Laugenextrakt + Schwefel in anorganischen Anteilen).

X. Chlorbestimmung. 1 g der Substanz wird mit chlorfreiem Soda-Salpeter-Gemisch geschmolzen, die Schmelze wird mit heißem Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und mit heißem Wasser nachgewaschen. Nach Ansäuern mit Salpetersäure und Aufkochen werden 25 ccm 1/10 n.-Silbernitrat zugesetzt, nochmals zum Sieden erhitzt und der Überschuß des Silbers mit 1/10 n.-Rhodan-ammon zurücktitriert. Indikator Ferriammonsulfat.

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n.-AgNO}_3 = 0,0035 \text{ g Cl.}$$

Das Resultat wird als gesamter Chlorgehalt bezeichnet. Handelt es sich bei kaltvulkanisierten Gegenständen um die Bestimmung von Chlor, das an Kautschuk gebunden ist, so bestimmt man den an Kautschuk gebundenen Schwefel in mit alkoholischer Kalilauge extrahiertem Material und berechnet aus dem gefundenen Wert den äquivalenten Chlorgehalt.

$$1 \text{ g BaSO}_4 = 0,3038 \text{ g Cl.}$$

Da angenommen wird, daß die anorganischen Anteile in Kautschukmischungen kein Chlor enthalten, läßt sich aus der Differenz der beiden angegebenen Bestimmungen das Chlor berechnen, das an organische Füllmittel, weißer Faktis, gebunden ist.

XI. Kohlensäurebestimmung. 3–5 g des zerkleinerten Materials werden in einem Kolben mit Salzsäure unter Durchleiten eines kohlensäurefreien Luftstromes in der Wärme zersetzt.

Die Kohlensäure wird unter Vorschaltung eines Chlorkalzium- und Kupfervitriol-Bimsteinrohres im Kaliapparat oder Natronkalkrohr aufgefangen und zur Wägung gebracht. Setzt man der zur Zersetzung dienenden Salzsäure Quecksilberchlorid zu, so erübrigt sich die Vorschaltung eines Kupfervitriol-Bimsteinrohres.

XII. Stickstoffbestimmung. 2 g Kautschuk werden in einem Kjeldahlkolben von 500 ccm mit 20 ccm Schwefelsäure (3 Raumteile konzentrierte und 2 Raumteile rauchende Säure) versetzt und 0,1 g Quecksilberoxyd zugesetzt. Man heizt langsam an und erhält die Lösung solange im Sieden, bis sie klar geworden ist (2–3 Stunden). Nach dem Abkühlen setzt man 25 ccm

¹⁰⁾ Lunge-Berl, VII. Aufl., Bd. III, S. 1220.

Wasser, 80 ccm Natronlauge ($s=1,35$) und soviel Schwefelnatriumlösung zu, bis alles Schwefelquecksilber ausgefällt ist. Von der Lösung werden etwa 100 ccm in 50 ccm $\frac{1}{10}$ n. - H_2SO_4 überdestilliert und der Überschuß mit $\frac{1}{10}$ n. NaOH zurücktitriert. Indikator Methylorange.

$$\frac{0,1401 \times \text{ccm } \frac{1}{10} \text{ n. } H_2SO_4}{\text{Einwage}} = \text{Proz. Stickstoff.}$$

$$\text{Proz. Stickstoff} \times 6,25 = \text{Proz. Eiweiß.}$$

Ein Blindversuch ist auszuführen.

Hat die Untersuchung des Acetonextraktes die Anwesenheit von Beschleunigern ergeben, so läßt sich eine Eiweißbestimmung nur annähernd genau in mit Aceton extrahiertem Material ausführen.

In vielen Fällen kann die Eiweißbestimmung auch nach der Mikrokjeldahlmethode (siehe Acetonextrakte, Beschleuniger) mit etwa 0,3 g Einwage vorteilhaft ausgeführt werden. Fig. 3.

XIII. Leimbestimmung. a) Qualitative Feststellung: Man erhitzt 5 g des zerkleinerten Materials mit soviel Wasser, daß die Probe bedeckt ist, auf dem Dampfbad.

Nach dem Abkühlen filtriert man und gießt das Filtrat langsam in eine 1 %ige Gerbsäurelösung. Entsteht eine dauernde Trübung, so ist Leim vorhanden.

b) Quantitative Feststellung: Die Bestimmung kann nur angenähert erfolgen, indem der Gesamtstickstoff nach XII bestimmt wird. Da gewaschene Kautschuke 1,5 bis 2,5 % Eiweiß enthalten, entfällt der darüber hinaus auftretende Stickstoffbetrag auf Leim. Man erhält annähernd richtige Werte, wenn man von dem aus dem Gesamtstickstoff errechneten Eiweiß im Mittel 2 % abzieht und den Rest als Leim anspricht.

XIV. Bestimmung des freien Kohlenstoffes. Eine Probe von 0,5 g wird 8 Stunden mit einer Mischung von 1 Raumteil Aceton mit 2 Raumteilen Chloroform extrahiert. Man bringt die Probe in ein 250 ccm Becherglas und erhitzt auf dem Dampfbad, bis sie nicht mehr nach Chloroform riecht. Die abgekühlte Probe wird mit einigen Kubikzentimetern kalter Salpetersäure versetzt und kurze Zeit stehen gelassen. Sodann fügt man 50 ccm heißer konz. Salpetersäure zu und erhitzt auf dem Dampfbad, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, jedoch mindestens 1 Stunde. Die heiße Flüssigkeit wird durch einen Goochtiiegel filtriert, wobei darauf zu achten ist, daß der Rückstand möglichst im Becherglas verbleibt. Der Goochtiiegel wird mit heißer konzentrierter Salpetersäure ausgewaschen. Nach Entleeren der Filtrierflasche wird mit Aceton und einer Mischung aus gleichen Raumteilen Aceton und Chloroform nachgewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Das im Becherglas befindliche Material wird 30 Minuten auf dem Dampfbad mit 30–40 ccm 35%iger Natronlauge ausgezogen. Die Alkalibehandlung kann unterbleiben, wenn keine Silicate vorhanden sind. Man verdünnt mit 60 ccm heißem destilliertem Wasser und filtriert durch den Goochtiiegel, wäscht gut mit heißer 15%iger Natronlauge aus und prüft auf die Anwesenheit von Blei, indem an etwas warme Ammonacetatlösung, die einen Überschuß von Ammoniak enthält, durch den Goochtiiegel in eine Lösung von Natriumchromat fließen läßt. Entsteht ein gelber Niederschlag, so muß der Rückstand solange mit Ammonacetat gewaschen werden, bis sich die Natriumchromatlösung nicht mehr trübt. Dann wird der Rückstand einige Male mit heißer konzentrierter Salzsäure und endlich mit warmer 5%iger HCl ausgewaschen. Der Tiegel wird vom Trichter entfernt und $1\frac{1}{2}$ Stunden bei 110° getrocknet, abgekühlt und gewogen. Nach Verbrennen der Kohle bei dunkler Rotglut wird zurückgewogen. Die Gewichts-differenz stellt annähernd 105% der ursprünglich an-

wesenden Menge Kohle in Form von Lampen- oder Gas-schwarz dar.

$$\frac{\text{Gewichtsabnahme des Tiegels} \times 100}{1,05 \times \text{Gewicht der Probe}} = \text{Proz. freier Kohlenstoff (Ruß).}$$

Enthält das Material Graphit, so wird eine Probe (0,5–1 g) mit $\frac{1}{2}$ n. - alkoholischer Kalilauge 4 Stunden ausgekocht. Nach dem Abfiltrieren bringt man das Filter mit Rückstand in eine kleine Porzellanschale und raucht viermal mit Salpetersäure ($s=1,52$) ab. Der trockene Rückstand wird mit der etwa zehnfachen Menge Bleioxyd gemischt und in einen hessischen Tontiegel übergeführt, mit Bleioxyd überschichtet und im bedeckten Tiegel solange auf dem Gebläse erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Nach dem Erkalten wird der Tiegel zer-schlagen und der auf dem Boden befindliche Bleiregulus gewogen.

$$\frac{\text{Gewicht des Bleiregulus}}{34,5 \times \text{Gewicht der Probe}} \times 100 = \text{Proz. freier Kohlenstoff (Gra-phit und Ruß).}$$

XV. Cellulosebestimmung. 0,5 g der Probe werden mit 25 ccm frisch destilliertem Kresol (S. P. 198 °) 4 Stunden bei 160° behandelt. Nach dem Abkühlen setzt man langsam unter ständigem Schwenken 200 ccm Petrol-äther zu und läßt absitzen. Man filtriert durch einen Goochtiiegel (ohne Papierfilter) und wäscht dreimal mit Petroläther nach. Darauf wird noch sorgfältig mit siedendem Benzol und darauf mit Äther ausgewaschen. Der Kolbeninhalt wird mit heißer 10%iger Salzsäure be-handelt, in den Tiegel übergeführt und hier noch min-destens zehnmal mit 10%iger Salzsäure ausgelaugt. Der Tiegelinhalt wird mit kochendem Wasser chloridfrei ge-waschen und hierauf mit kleinen Mengen Aceton behan-delt, bis das Filtrat farblos ist. Die gleiche Behandlung erfolgt mit einer Mischung aus gleichen Teilen Aceton und Schwefelkohlenstoff, dann wäscht man mit Alkohol und trocknet $1\frac{1}{2}$ Stunden bei 105° . Der gesamte Tiegel-inhalt wird mit Hilfe einer Pinzette in ein gewogenes Wägegläschen übergeführt, wobei man die unteren Asbestschichten zum Auswischen des Tiegels benutzt. Dann wird nochmals 10 Minuten getrocknet und nach dem Abkühlen gewogen. Gewicht des Inhaltes = A. Nach dieser Vorbereitung kann die Bestimmung der Cellulose nach zwei Methoden erfolgen.

1. Kuoxam methode. Der Inhalt des Wäge-gläschens wird in einem Kolben mit 25 ccm Kuoxam ver-setzt. Nach öfterem Schütteln und 12stündigem Stehen wird durch einen gewogenen Goochtiiegel abfiltriert, der Tiegelinhalt zuerst mit konzentrierter dann mit verdünnter Kuoxamlösung ausgewaschen und mit Ammoniak-wasser solange behandelt, bis das Filtrat farblos abläuft. Der Tiegel wird bei 105° bis zur Gewichtskonstanz ge-trocknet und nach dem Abkühlen gewogen.

$$\text{Gewicht des leeren Tiegels} + A - \text{Gewicht des Tiegels nach dem Lösen der Cellulose mit Kuoxam} = \text{Cellulose.}$$

Zur Kontrolle kann man die Cellulose direkt er-mitteln, indem man diese aus dem Filtrat nach Zusatz von Natriumchlorid und Zugabe von verdünnter Schwefel-säure bis zur schwachsauren Reaktion fällt.

Die gefällte Cellulose wird in einem gewogenen Goochtiiegel schwach abgesaugt, mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen.

2. Acetylierungsmethode. Der Inhalt des Wägegläschens wird in einem 50 ccm Becherglas mit 15 ccm Essigsäureanhydrid und 0,5 ccm konz. Schwefel-säure übergossen und mindestens 1 Stunde auf dem Dampfbad digeriert. Nach dem vollständigen Abkühlen setzt man 25 ccm 90%iger Essigsäure zu und filtriert vor-sichtig unter ganz schwachen Saugen durch einen ge-

wogenen Goochtiiegel (ohne Papierfilter). Nun wäscht man mit heißer 90%iger Essigsäure, bis das Filtrat farblos ist, und dann noch etwa fünfmal mit Aceton.

Es ist darauf zu achten, daß der gesamte Inhalt des Becherglases, in dem die Acetylierung vorgenommen wurde, in den Tiegel übergeführt wird. Der Tiegel wird dann außen sorgfältig gereinigt, 2 Stunden bei 150° getrocknet und nach dem Abkühlen gewogen.

Gewicht des Tiegels + A — Gewicht des Tiegels nach der Acetylierung = Cellulose.

Es ist anzugeben, nach welchem Verfahren die Bestimmung ausgeführt wurde.

XVI. Qualitative und quantitative Analyse der anorganischen Bestandteile. Gummimischungen können enthalten:

Antimonpentasulfid (Goldschwefel), Kermes usw.	Kaolin (Aluminiumsilicat)
Zinnoxid	Ultramarin
Quecksilbersulfid (Zinn- ober)	Kalk
Bleioxid (Bleiglätte)	Kreide
Bleimennige	Calciumsulfat (Anhydrit und Gips)
Bleiweiß (basisches Blei- carbonat)	Schwerspat (Bariumsulfat)
Bleisulfid	Magnesia usta
Bleisulfat	Magnesiumcarbonat
Zinkstaub	Bimstein
Zinkoxyd (Zinkweiß)	Glaspulver
Zinksulfid	Kieselsäure (Infusorienerde und Sand)
Lithopone	Asbest
Eisenoxyd (Eisenrot)	Talkum
Aluminiumhydroxyd (Ton- erde)	Ruß und Graphit

Die Probenahme ist von einer vorhergehenden Aschenbestimmung abhängig zu machen, und zwar ist soviel Material zu entnehmen, als etwa 1 g anorganischen Stoffen entspricht.

1. Qualitative Analyse. Sowohl für die qualitative als auch für die quantitative Analyse empfiehlt es sich, das Material nach der von J. R o t h e angegebenen Methode vorzubereiten, die im Nachfolgenden beschrieben wird. Bei dieser Methode wird wohl am besten ein zu starkes Erhitzen des Analysenmaterials sowie dessen Verunreinigung durch Kieselsäure und Verluste von flüchtigen Bestandteilen (As, Sb, Hg) vermieden. Zur Analyse wird soviel Gummimaterial, als etwa 1 g Asche entspricht, in einem Jenaer Rundkolben von 300 ccm mit 10 höchstens 20 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,48) und 2 ccm konz. Schwefelsäure auf je 1 g der Probe auf dem Sandbade 1 Stunde lang nur so hoch erhitzt, daß eine stetige lebhafte Entwicklung von Stickstoffdioxid vor sich geht. Nach dieser Zeit wird auf dem Sandbade stärker erhitzt, bis die Salpetersäure vollständig verdampft ist und Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen. Hierauf wird das Erhitzen unter lebhafter Bewegung des Kolbens über freier Flamme fortgesetzt, bis die Schwefelsäure stark siedet. Man läßt erkalten und fügt zu der zurückgebliebenen Schwefelsäure, die in der Regel dunkelbraun bis schwarz gefärbt ist, weitere 5–10 ccm Salpetersäure ($s = 1,48$) und erhitzt noch $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Sandbade bei ganz schwachem Sieden, bis die Flüssigkeit wieder hell geworden ist. Nunmehr wird von neuem über freier Flamme weiter erhitzt, wobei sich die Schwefelsäure nicht mehr dunkel färben darf. Ist dies doch noch der Fall, so muß nochmals Salpetersäure zu-

gefügt und das Verfahren wiederholt werden. Nach dem Abrauchen der Hauptmenge der Schwefelsäure und Abkühlen wird der Rückstand mit Wasser aufgenommen und einige Zeit zum Sieden erhitzt, um die letzten Reste von Stickoxyden zu entfernen, die von der Schwefelsäure hartnäckig zurückgehalten werden. Ist ein Niederschlag vorhanden, so wird derselbe abfiltriert. Er kann enthalten: Pb, Ba, Ca, als Sulfate und Kieselsäure. Zur Feststellung wird der abfiltrierte Niederschlag zuerst mit kaltem Wasser geschüttelt. Nach dem Absitzen kann in einem Teil der wässrigen Lösung mit Ammonoxalat Calcium nachgewiesen werden. Hierauf wird der Niederschlag mit basischem Ammoniumtartrat behandelt und abfiltriert. Blei geht in Lösung. Ein Teil des Filtrates wird mit Schwefelsäure angesäuert; bei Anwesenheit von Blei tritt ein weißer Niederschlag von Bleisulfat auf. Der Rest des Filtrates kann zur weiteren Charakterisierung verwendet werden, indem man mit Kaliumbichromat fällt. Der verbleibende unlösliche Rückstand, welcher Bariumsulfat und Kieselsäure enthalten kann, wird in einem Platintiegel mit der sechsfachen Menge Pottasche geschmolzen. Die Schmelze wird mit heißem Wasser aufgenommen und vom unlöslichen abfiltriert. Nach dem Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure wird in der Platinschale zur Trockne verdampft und 2 Stunden auf 130° erhitzt. Dann wird mit etwa 5 ccm Salzsäure und heißem Wasser aufgenommen. Verbleibt hier ein unlöslicher Rückstand, so ist Kieselsäure zugegen, welche durch Abrauchen mit Flußsäure identifiziert werden kann. Im Filtrat von der Kieselsäure wird mit Bariumchlorid auf Schwefelsäure geprüft. Der beim Auflösen der Schmelze verbleibende Rückstand enthält das vorhandene Barium in Form von Bariumcarbonat. Er wird mit Salzsäure in Lösung gebracht und in der Lösung durch Schwefelsäure das Barium nachgewiesen.

In die erwärmte ursprünglich schwefelsaure Lösung wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es fallen aus: schwarz HgS, gelb As₂S₃ und As₂S₅, orange Sb₂S₃ und Sb₂S₅, braun SnS. Der gesamte durch Schwefelwasserstoff gefällte Niederschlag wird in einem Schälchen mit Schwefelammon behandelt, dann wird abfiltriert und das Filtrat mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der entstehende Niederschlag enthält die Schwefelverbindungen von Arsen, Antimon und Zinn. Diese werden nun mit konzentrierter Salzsäure behandelt, wonach die Sulfide des Antimons und Zinns in Lösung gehen, während Arsensulfid ungelöst zurückbleibt. Dieser Rückstand wird durch Salzsäure und Kaliumchlorat in Lösung gebracht und solange erhitzt, bis das freie Chlor entfernt ist. Hierauf wird nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak das Arsen mit Magnesiummischung als Ammonium-Magnesiumarsenat gefällt. Die Antimon und Zinn enthaltende Lösung wird in einen Platintiegel gegeben und wenig reines Stangen-zinn zugesetzt. Ein fest am Platin haftender Niederschlag zeigt Antimon an, welches durch Salpetersäure in Antimonsäure übergeht und als solche durch Betupfen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung (schwarz) identifiziert werden kann. Zinn scheidet sich als schwammige Masse am Zinn ab und wird durch Lösen in Salzsäure und Zusatz von Quecksilberchloridlösung als solches festgestellt. Der in Schwefelammon unlösliche Teil des Schwefelwasserstoffniederschlags, der nur Quecksilber enthalten kann, wird mit Königswasser aufgenommen und nach dem Austreiben des Chlors das Quecksilber in der Lösung mit Zinnchlorür nachgewiesen.

Das Filtrat von der Schwefelwasserstofffällung wird mit Ammoniak neutralisiert und hierauf Schwefelammon zugesetzt. Es fallen aus: weiß Zinksulfid und Aluminiumhydroxyd, schwarz Ferrosulfid. Der Niederschlag wird mit Salzsäure gelöst und mit etwas Bromwasser, Wasserstoff-

superoxyd oder Salpetersäure oxydiert. Das überschüssige Oxydationsmittel ist durch Kochen zu entfernen. Man versetzt mit überschüssigem Ammoniak. Es fallen aus: Eisen- und Aluminiumhydroxyd. Zink bleibt in Lösung. Zum Nachweis des Zinks wird in das ammoniakalische Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet. Ein weißer Niederschlag zeigt Zink an. Der Aluminiumhydroxyd und Eisenhydroxyd enthaltende Niederschlag wird mit Natronlauge behandelt. Ein unlöslicher brauner Rückstand weist auf Eisen hin. Die alkalische Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert und mit Ammoniak das Aluminium als weißes Hydroxyd gefällt.

Im Filtrat von der Schwefelammonfällung können noch Calcium, Magnesium und die Alkalien vorhanden sein. Calcium wird durch Ammonoxalat, Magnesium durch Ammoniumphosphat, die Alkalien am besten durch Spektralanalyse nachgewiesen. Der Nachweis der Alkalien kommt nur beim Vorhandensein von Glaspulver, Ultramarin oder gewissen Beschleunigern wie Glycerin-Alkali in Frage. Mit Ausnahme von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure werden auf dem angegebenen Wege alle in der oben angegebenen Zusammenstellung angeführten Stoffe gefaßt. Kohlensäure und Schwefelwasserstoff können in der ursprünglichen Probe durch Salzsäure nachgewiesen werden, indem man die entstehenden Gase einerseits in Kalkwasser (Niederschlag-Kohlensäure), andererseits über Bleipapier (Schwarzfärbung-Schwefelwasserstoff) leitet. Schwefelsäure kann in der Asche der Gummiprobe evtl. nach dem Aufschließen mit Natriumkarbonat nachgewiesen werden. Auf demselben Wege läßt sich das von der Kaltvulkanisation herührende Chlor nachweisen. Der Chlornachweis kann evtl. auch nach der Methode von Beilstein durch Erhitzen der Substanz mit Kupferoxyd am Platindraht in der Bunsenflamme oder Auftragen auf ein glühendes Kupferdrahtnetz durch die eintretende Flammenfärbung (bei Chlor zuerst blau und dann grün) erfolgen.

2. Quantitative Analyse. Das genau abgewogene Analysenmaterial wird nach der Roth'schen Methode, wie oben angegeben, behandelt und der unlösliche Rückstand von der Lösung getrennt. Es empfiehlt sich, die Kieselsäure in einer besonderen Probe zu bestimmen.

A. Der unlösliche Rückstand. Der unlösliche Rückstand vom Aufschluß nach Rothe kann enthalten: Blei, Calcium- und Bariumsulfat, Kieselsäure oder Silicate und bei Anwesenheit von Antimon auch Antimonsäure und Bleiantimoniat, gegebenenfalls auch Zinnsäure.

1. Bleibestimmung: Der unlösliche Rückstand wird mit Ammoniumacetat-Lösung mehrmals ausgekocht (Bleisulfat geht in Lösung) und das Lösliche abfiltriert, bis im Filtrat mit Schwefelwasserstoff keine Dunkel-färbung mehr erfolgt. Der Rückstand auf dem Filter wird dann noch mit heißem Wasser ausgewaschen und zur Weiterverarbeitung aufgehoben (siehe 2. Bariumbestimmung). In der Ammoniumacetat-Lösung, die neben Bleisulfat auch kleine Mengen Gips enthalten kann, wird das Blei mit Schwefelwasserstoff als Bleisulfid ausgefällt, der Niederschlag abfiltriert und mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Das Filtrat wird in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft, die Ammonsalze verjagt, der Rückstand in Salzsäure gelöst, und in der Lösung wird evtl. vorhandener Kalk in der später beschriebenen Weise (vgl. S. 469) bestimmt.

Das Schwefelblei wird in heißer Salpetersäure gelöst, die Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure eingedampft, und der Überschuß der Schwefelsäure auf dem Sandbade abgeraucht. Der verbleibende Rückstand wird mit 1%iger Schwefelsäure aufgenommen, über Nacht stehen gelassen,

am anderen Morgen abfiltriert, und das Bleisulfat mit 1%iger Schwefelsäure ausgewaschen. Hierauf wird das Filter im Porzellantiegel vorsichtig verascht. Das Veraschen erfolgt in der Weise, daß man den Tiegel erst auf dem Asbestdrahtnetz erhitzt, bis das Papier vollkommen verkohlt ist, und dann auf dem Tondreieck mit kleiner Flamme weiter erhitzt, bis die Filterkohle verbrannt ist. Jede übermäßige Erhitzung ist zu vermeiden, um eine Reduktion und eine Verflüchtigung des Bleis zu verhindern. Erscheint nach dem Veraschen der Rückstand nicht rein weiß, so wird er mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade abgeraucht, mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, auf dem Sandbade abgeraucht und darauf über kleiner Flamme erhitzt, bis der Tiegelboden eben schwach rot glühend erscheint. Dieses Verfahren ist so oft zu wiederholen, bis das Gewicht des Tiegels konstant ist. Von der Reinheit des Bleisulfates überzeugt man sich durch Behandeln mit heißer Ammonacetatlösung. Ein unlöslicher Rückstand wird abfiltriert, gründlich ausgewaschen, gegläht, gewogen und das Gewicht von dem Gewicht des Bleisulfates in Abzug gebracht.

Berechnung: $\text{Pb SO}_4 \cdot 0,7360 = \text{Pb O}$ (lg = 8668).

2. Bariumbestimmung: Der nach Entfernen des Bleisulfates verbleibende Rückstand vom Rothe-Aufschluß wird im Rosetiegel mit gleichen Teilen Schwefel und Soda (etwa die 5—6 fache Menge des Rückstandes) gut durchgemischt und vorsichtig aufgeschlossen. Dies erfolgt in der Weise, daß der Tiegelboden mit kleiner Flamme vorsichtig erhitzt wird, während der Deckel des Tiegels, späterhin auch die obere Wandung des Tiegels durch Fächeln mit einer großen Bunsenflamme von oben erhitzt wird. Das Erhitzen erfolgt solange, als noch Schwefel zwischen Deckel und Tiegel herausbrennt. Der Aufschluß ist beendet, wenn an der Innenseite des Deckels und an der Tiegelwandung kein Schwefel mehr haftet. Nach dem Erkalten bei bedecktem Tiegel wird die Schmelze mit Wasser aufgenommen und die Lösung abfiltriert. Auf dem Filter verbleiben Bleisulfid, Barium- und Calciumkarbonat, sowie Kieselsäure oder Silicate, die bei der gelinden Hitze des Aufschlusses noch nicht aufgeschlossen werden. In der Lösung befindet sich Antimon und evtl. Zinn; sie wird aufgehoben, um späterhin mit der Hauptmenge des Antimons (s. S. 468) verarbeitet zu werden.

Der Rückstand auf dem Filter wird mit heißer Salzsäure gelöst, wobei Blei, Barium und Calcium in Lösung gehen, während die Kieselsäure oder die Silicate ungelöst zurückbleiben. Dieser Rückstand wird nach Schmelzen mit Kalium-Natriumkarbonat auf Anwesenheit von Basen geprüft, die gegebenenfalls bestimmt werden müssen.

In die Salzsäurelösung leitet man Schwefelwasserstoff ein. Etwa ausfallendes Schwefelblei wird in der unter „1. Bleibestimmung“ (s. vorher) angegebenen Weise in Bleisulfat übergeführt und als solches gewogen. Im Filtrat der Schwefelwasserstofffällung wird nach Verjagen des Schwefelwasserstoffes Barium vom Calcium getrennt und zwar bei Anwesenheit kleiner Calciummengen als Sulfat, in Gegenwart großer Calciummengen als Chromat.

Berechnung:

$$\text{BaSO}_4 \times 0,6570 = \text{BaO} \text{ (lg = 81758)}$$

$$\text{BaCrO}_4 \times 0,6052 = \text{BaO} \text{ (lg = 78193)}$$

B. Filtrat des Aufschlusses nach Rothe.

3. Quecksilberbestimmung: Die beim Rothe'schen Aufschluß erhaltene Lösung fällt man heiß mit Schwefelwasserstoff. Es fallen aus: Antimon und die selten in Gummimischungen vorkommenden Elemente Arsen, Zinn und Quecksilber. Ist Quecksilber zugegen,

so ist der Niederschlag schwarz gefärbt. In diesem Falle behandelt man denselben, nachdem man ihn in ein Becherglas übergeführt hat, durch Kochen mit verdünnter Natronlauge. Quecksilbersulfid bleibt ungelöst, während die Sulfide des Antimons, Arsens und Zinns in Lösung gehen. Der Quecksilberrückstand wird mit Königswasser gelöst und nach Vertreiben des Chlors mit Schwefelwasserstoff gefällt, auf einem gewogenen Goochtiigel abfiltriert, und das Quecksilber nach dem Trocknen als Sulfid gewogen.

Berechnung: $\text{HgS} \times 0,93122 = \text{HgO}$ ($lg = 96905$).

4. **Arsenbestimmung.** Die Arsen, Antimon und Zinn enthaltende alkalische Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit schwach saurem schwefelstoffhaltigem Wasser gründlich ausgewaschen. Die Sulfide werden dann in ein Becherglas übergeführt und in der Wärme mit konzentrierter Salzsäure behandelt. Antimon und Zinn gehen in Lösung. Arsen bleibt ungelöst und wird nach dem Lösen im Königswasser mit Ammoniak, Ammoniumchlorid und Magnesiumsulfat als Ammonium-Magnesium-Arsenat gefällt und als Magnesium-Pyroarsenat gewogen.

Berechnung: $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 \times 0,6373 = \text{As}_2\text{O}_3$ ($lg = 80435$).

5. **Antimonbestimmung.** Die Antimon und Zinn enthaltende Lösung wird nunmehr mit dem Anteil Antimon und Zinn vereinigt, der aus dem unlöslichen Rückstand des Roth'schen Aufschlusses stammt. Zu diesem Zwecke wird die Schwefelnatrium enthaltende Lösung (s. oben) mit Natriumhydroxyd und unter Kühlen tropfenweise mit Brom versetzt, bis aller Schwefel oxydiert ist. Nach Ansäuern der Lösung und Verjagen des Broms können nunmehr die beiden Lösungen vereinigt werden. Die Lösung wird hierauf mit Wasser verdünnt und Antimon und Zinn in der Wärme mittels Ferrum reductum getrennt. Hierbei wird innerhalb einer Stunde 0,5–1 g Ferrum reductum in die heiße Lösung in kleinen Portionen eingetragen. Nachdem die Reduktion beendet ist, wird das ausgeschiedene Antimon sofort durch ein kleines mit Ferrum reductum bestreutes Filter abfiltriert und mit heißer verdünnter Salzsäure gründlich ausgewaschen. (Bei Anwesenheit großer Zinnmengen muß das Antimon nochmals in Brom-Salzsäure in der Wärme gelöst und die Reduktion mit Ferrum reductum wiederholt werden, um die Trennung zu vervollkommen. Das Filtrat wird durch Eintragen von etwas Ferrum reductum in der Wärme darauf geprüft, ob das Antimon aus der Lösung entfernt ist.)

Das Antimon auf dem Filter wird mit Wasser in ein Becherglas übergespült und in Brom-Salzsäure gelöst. Ebenso sind Antimonreste vom Filter mit warmer Brom-Salzsäure herunter zu lösen. Nachdem das Brom durch Kochen aus der Lösung verjagt ist, gibt man ein Stückchen Jodkalium hinzu und reduziert durch Zutropfen von schwefliger Säure in der Wärme. (Ein Überschuß ist zu vermeiden.) Nachdem ein Überschuß an Salzsäure mit Ammoniak abgestumpft ist, leitet man in die Lösung Schwefelwasserstoff ein, filtriert das ausgeschiedene Schwefelantimon ab und wäscht es mit ausgekochtem (O-freiem) Wasser aus. Der Niederschlag wird dann mittels 50 ccm einer 25%igen Natriumsulfidlösung vom Filter in ein Becherglas heruntergelöst, das Filter mit 50 ccm einer 25%igen Natriumsulfidlösung nachgewaschen und in das Filtrat ein erbsengroßes Stück Ätznatron gegeben. Nachdem sich dies gelöst hat, elektrolysiert man unter Zuhilfenahme einer gewogenen matten Platin-netzelektrode bei 60°, anfänglich mit einer Stromstärke von 0,5 Ampere, nach einer halben Stunde mit 1 Ampere.

Nach zweistündigem Stromdurchgang füllt man mit etwas Natriumsulfidlösung auf und beobachtet, ob sich am frisch benetzten Teil der Kathode noch Antimon abscheidet. Ist dies nicht der Fall, so nimmt man die Elektrode möglichst rasch aus der Lösung, spült sie in heißem Wasser einige Augenblicke ab, trocknet sie mit Alkohol und Äther und wägt.

Berechnung: $\text{Sb} \times 1,1997 = \text{Sb}_2\text{O}_3$ ($lg = 0,7907$).

Bei Anwesenheit kleiner Antimonmengen wird das Sulfid mit warmem, frisch bereitetem (Kieselsäure aus den Glasgefäßen) gelbem Schwefelammon in einen gewogenen Porzellantiegel gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mehrmals mit konzentrierter Salpetersäure abgedampft (unter Vermeiden von Spritzen), entstandene Schwefelsäure auf dem Sandbad abgeraucht und das Antimon nach dem Glühen als Sb_2O_3 zur Wägung gebracht.

Berechnung: $\text{Sb}_2\text{O}_3 \times 0,9475 = \text{Sb}_2\text{O}_3$ ($lg = 97656$).

Antimon kann auch durch nachfolgende Titrationsmethode bestimmt werden. Das vom Zinn getrennte und mit Schwefelwasserstoff gefällte Antimon wird abfiltriert und in einen Kjeldahlkolben übergeführt. Man setzt 15 ccm konz. Schwefelsäure zu und erhitzt vorsichtig, bis die Lösung farblos geworden ist. Hierauf verdünnt man auf 100 ccm mit Wasser, fügt 1–2 g Natriumsulfid hinzu und kocht, bis alles Schwefeldioxyd ausgetrieben ist. Nun setzt man 20 ccm konz. Salzsäure zu, verdünnt mit Wasser auf 250–275 ccm und titriert mit $\frac{1}{10}$ n.-Kaliumpermanganat bis zur schwach Rosafärbung. Der Titer der Permanganatlösung ist mit reinem Antimon festzustellen. (Siehe Reagenzien.)

6. **Zinnbestimmung.** In das Filtrat der Antimon-Zinn-Trennung, welches das Zinn in der Stannioform enthält, leitet man Schwefelwasserstoff ein, filtriert das Schwefelzinn ab und verascht es in einem Rosetiegel. Zu diesem Zwecke wird der Tiegel auf einem Asbestdrahtnetz erhitzt, bis das Papier verkohlt ist. Dann verbrennt man die Kohle über kleiner Flamme und glüht dann erst auf dem Bunsenbrenner, späterhin auf dem Gebläse. Zinn wird so als Zinnsäure gewogen (SnO_2).

7. **Zinkbestimmung.** Das Filtrat von der Fällung des Quecksilbers, Antimons, Arsens und Zinns mit Schwefelwasserstoff (s. vorher) befreit man durch Kochen vom Schwefelwasserstoff, macht die Lösung ammoniakalisch und mit verdünnter Schwefelsäure sauer, so daß sie gegen Methylorange eben sauer reagiert. In die schwach schwefelsaure Flüssigkeit leitet man Schwefelwasserstoff ein, läßt das Schwefelzink über Nacht absitzen und filtriert es am nächsten Morgen durch ein mit Papierbrei beschicktes Filter. Das Schwefelzink wird mit Schwefelwasserstoff und etwas ammoniumsulfathaltigem, schwach saurem Wasser ausgewaschen und in der beim Zinn beschriebenen Weise im Rosetiegel verascht und gegläht (ZnO).

8. **Bestimmung von Eisenoxyd, Tonerde und Chrom.** Das Filtrat der Zinkfällung wird durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreit, oxydiert und dann in der Hitze mit Ammoniak gefällt. Die ausfallenden Hydroxyde werden abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, gegläht und gewogen. Das Gewicht ergibt die Summe von Eisenoxyd, Tonerde und Chromoxyd. Der Inhalt des Tiegels wird dann in eine Platinschale gebracht und mit Natriumhydroxyd unter Zusatz einer Messerspitze Natriumsuperoxyd geschmolzen. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen, wobei Eisenhydroxyd ungelöst zurückbleibt, während Tonerde und Chromat in Lösung gehen. Das Eisenhydroxyd wird gut ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst, und

die Lösung nach Zusatz von Jodkalium und Stärke mit $\frac{1}{10}$ n.-Natriumthiosulfat titriert.

Berechnung: $1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n.-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,007984 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$.

Die das Aluminium und das Chromat enthaltende Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, ebenfalls mit Jodkalium und Stärke versetzt und mit $\frac{1}{10}$ n.-Na-Thiosulfat titriert.

Berechnung: $1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n.-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,00253 \text{ g Cr}_2\text{O}_3$.

Die so für Eisen und Chrom enthaltenen Werte werden auf Oxyde umgerechnet und vom Gesamtgewicht der Trioxyde in Abzug gebracht. Die Differenz ergibt Aluminiumoxyd.

9. Calciumbestimmung. Das ammoniakalische Filtrat der Fällung von Eisen, Aluminium und Chrom wird auf etwa 100 ccm eingengt, schwach essig-sauer gemacht und in der Siedehitze mit heißer Ammonoxalat-Lösung versetzt. Nach einigem Kochen macht man mit Ammoniak alkalisch. Nach Stehen über Nacht wird abfiltriert, das Filter im Platintiegel verascht und der Niederschlag auf dem Gebläse geglüht (CaO).

10. Bestimmung der Alkalien und von Magnesium. Das Filtrat der Calciumfällung wird zur Trockne verdampft, durch schwaches Glühen von den Ammoniumsalzen befreit und der Rückstand mit leicht salzsaurem Wasser aufgenommen. Nach dem Filtrieren wird die Lösung in einem gewogenen Platin-Alkali-Tiegel unter Zusatz von Schwefelsäure eingedampft, der Überschuß an Schwefelsäure abgeraucht und die Sulfate der Alkalien und des Magnesiums schwach geglüht und gewogen.

Die gewogenen Sulfate werden mit Wasser aufgenommen, die klare Lösung stark ammoniakalisch gemacht und das Magnesium mit Ammoniumphosphat gefällt, abfiltriert, verascht, geglüht und als Magnesiumpyrophosphat gewogen. Der so erhaltene Wert wird auf Magnesiumsulfat umgerechnet und von der vorher ermittelten Summe der Sulfate in Abzug gebracht. Die Differenz ergibt die Alkalien.

Berechnung: $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 0,3621 = \text{MgO}$ ($\text{lg} = 55879$).

11. Kieselsäurebestimmung. Man verascht 1 g der Mischung im Platintiegel, fügt hierauf die vier- bis sechsfache Menge Natrium-Kalium-Carbonat hinzu und schließt durch Schmelzen auf. Die Schmelze wird mit heißem Wasser ausgelaugt, vom Unlöslichen abfiltriert und gut ausgewaschen. (Prüfung des Rückstandes auf Kieselsäure durch einen nochmaligen Aufschluß.) Nachdem das Filtrat mit Salzsäure angesäuert ist, wird zur Trockne verdampft, der Rückstand 2 Stunden auf 130° erhitzt, mit 5 ccm konz. HCl und heißem Wasser aufgenommen und abfiltriert. Der Filtrerrückstand wird im Platintiegel verascht und gewogen. Hierauf raucht man den Tiegelinhalt mit Flußsäure ab, glüht nochmals und wiegt wieder.

Die Gewichts-differenz der beiden Wägungen ergibt die Kieselsäure.

B. Physikalische Methoden.

1. Spezifisches Gewicht. Die Bestimmung erfolgt im Pyknometer unter Wasser. Anhaftende Luftblasen werden durch Evakuieren entfernt.

2. Viscositätsbestimmung zur Beurteilung von Rohkautschuk. Die Bestimmung kann im Viscosimeter nach Engler ausgeführt werden. Als Versuchsmaterial dient eine frisch bereitete $1\frac{1}{2}$ %ige Benzolquellung, die in einer dunklen Flasche angesetzt wurde und 24 Stunden unter öfterem Umschütteln gestanden hat. Als Vergleichslösung dient eine ebenso bereitete Quellung von Fine Para Hard Cure.

Aus den erhaltenen Auslaufzeiten von 200 ccm Lösung läßt sich ein annähernder Schluß auf die Qualität des Rohkautschuks ziehen.

3. Quellungsvermögen. Die Prüfung wird nur bei Rohkautschuk ausgeführt. Je 2 g ausgewalztes Rohmaterial werden mit 98 g Benzol, Benzin oder Schwefelkohlenstoff übergossen und 12 Stunden ohne Schütteln stehen gelassen. Es wird beobachtet, in welcher Zeit und wie vollkommen die Quellung erfolgt.

4. Künstliche Alterung. Dünn ausgewalzte Felle von etwa 10×10 cm werden 50–100 Stunden in 1 m Abstand mit ultraviolettem Licht bestrahlt. Direktes Leimigwerden der Substanz und die Zunahme der acetonlöslichen und verseifbaren Anteile geben Möglichkeiten zur Gütebeurteilung.

5. Struktur. Dieselbe wird durch Vergrößerung einer glatten Schnittfläche festgestellt, die durch ein Gefriermikrotom hergestellt wird. Makroskopisch nicht erkennbare Porosität, kristalline oder amorphe Ausscheidungen lassen sich hierbei erkennen.

Zusammenstellung der Resultate.

I. Äußerer Befund. a) Materialbeschaffenheit. 1. Art der Kautschukprobe (Rohkautschuk, vulkanisierter Kautschuk, Kautschukpräparate). 2. Art der Vulkanisation (Gas-, Kalt- oder Warmvulkanisation). 3. Grad der Vulkanisation (Weich- oder Hartkautschuk). 4. Homogenität, Porosität. 5. Farbe. 6. Geruch. b) Verunreinigung, Anstriche, Schutzschichten. 1. Lack- und Ölanstriche usw. 2. Einstreupulver, ausgeblühter Schwefel. 3. Paraffin, Wachs, Öl, Glycerin.

II. Feuchtigkeit.

III. Wasserlösliche Anteile und Art der groben Verunreinigungen.

IV. Acetonextrakt, darin a 1) acetonlöslicher Schwefel, a 2) wahrer freier Schwefel, a 3) acetonlöslicher gebundener Schwefel; b) unverseifbare Anteile, darin c) Paraffinkohlenwasserstoffe, d) verseifbare Anteile, e) Celluloseester und -Äther, f) organische Beschleuniger, g) Drehung der Kautschukharze, Kautschukharze + fremde Harze + verseifbare Öl-, Fett-, Wachsanteile usw. = Gesamtacetonextrakt — (freier Schwefel + unverseifbare Anteile + Cellulosederivate).

V. Chloroformextrakt, darin a) Hartasphalt, b) Regenerate, c) starke Depolymerisation (unvollständige Vulkanisation).

VI. Extrakt mit $\frac{1}{2}$ n.-alkoholischer Kalilauge, darin a) Schwefel, b) Eiweißstoffe, c) Phenolharze, qualitativ.

VII. Paraffinunlösliches, a) anorganische Füllstoffe, Kohlenstoff, Faserstoffe, gehärtete Bakelite, b) Vorhandensein von Regeneraten.

VIII. Aschengehalt.

IX. Schwefelbestimmungen, a) Gesamtschwefel, b) acetonlöslicher Schwefel, 1. wahrer freier Schwefel, 2. acetonlöslicher gebundener Schwefel, c) Schwefel in alkoholischem Laugenextrakt, d) anorganisch gebundener Schwefel, e) Vulkanisationsschwefel.

X. Chlorgehalt.

XI. Kohlensäuregehalt.

XII. Gesamtstickstoffgehalt.

XIII. Leimgehalt.

XIV. Kohlenstoffgehalt, a) Ruß, b) Graphit.

XV. Cellulosegehalt.

XVI. Gesamtgehalt an organischen Anteilen, Zusammensetzungen.

XVII. Gehalt an harzfreiem Reinkautschuk:

$100 - (\% \text{ Acetonextrakt} + \% \text{ Hartasphalt aus dem Chloroformextrakt} + \% \text{ Laugenextrakt} + \% \text{ Paraffinunlösliches} + \% \text{ Vulkanisationsschwefel})$.

- XVIII. Spezifisches Gewicht.
XIX. Viscosität, vergleichend anzugeben.
XX. Quellungsvermögen.
XXI. Künstliche Alterung.
XXII. Struktur.

Reagenzien.

Aceton. Das Aceton soll chemisch rein und frisch über Kaliumcarbonat destilliert sein. Siedepunkt 56–57°.

Äther, wasserhaltig. Chemisch reiner Äther D. A. B. 5 wird mit 10 Vol. % Wasser geschüttelt und über demselben aufbewahrt.

Alkohol, absoluter. Gehalt 99,66–99,46%, spez. Gew. 0,796–0,797, Siedepunkt 78–79°.

Alkohol, 90 Vol.-%. 90 ccm Alkohol absolut \pm 10 ccm Wasser.

Bariumchloridlösung. Sie enthält 122,6 g $\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ im Liter.

Benzin (Normalbenzin Kahlbaum) für Asphaltbestimmung: spez. Gew. 0,695–0,705 bei 15°, Siedegrenzen 65–95°, bestimmt im Englerkolben mit Lebel-Henniger-Aufsatz. Dasselbe muß möglichst frei von Benzolkohlenwasserstoffen sein; höchstzulässiger Gehalt an diesen 2%.

Benzin für Paraffinunlösliches. Obere Siedegrenze 100°; darf beim Verdunsten auf Filtrierpapier keine sichtbaren Spuren hinterlassen.

Bromsalpetersäure. 90 g HNO_3 ($s = 1,48$) + 10 g Br.

Bromsalzsäure. 1000 ccm HCl ($s = 1,13$) + 13 ccm Br.

Chloroform. D. A. B. 5. Gehalt 99–99,4 HCCl_3 , spez. Gew. 1,485–1,489, Siedepunkt 60–62°.

Chlorschwefellösung. 98 g Benzol + 2 g Chlorschwefel.

Essigsäureanhydrid, chemisch rein. Spez. Gew. 1,073, Siedepunkt 137°, Reinheitsprüfung wie bei Essigsäure D. A. B. 5.

Essigsäure, chemisch rein. Spez. Gew. 1,057 bis 1,064, Siedepunkt 118,5°, Reinheitsprüfung wie D. A. B. 5.

Ferriammonsulfatlösung, kaltgesättigte Lösung.

Kalilauge, $\frac{1}{2}$ n.-alkoholische. 1,5 g AgNO_3 werden in 3 ccm Wasser gelöst und zu 1000 ccm Alkohol gesetzt, 3 g KOH werden in 3 ccm Wasser gelöst und abgekühlt der alkoholischen Silbernitratlösung zugefügt. Die Lösung bleibt 24 Stunden unter Umschütteln stehen, wird dann filtriert und destilliert.

30 g mit Alkohol gereinigtes KOH werden in der gleichen Menge Wasser gelöst, abgekühlt und auf 1000 ccm mit dem vorbereiteten Alkohol aufgefüllt.

$\frac{1}{10}$ n. - Kaliumpermanganatlösung für Antimonbestimmung. 1. 3,1 g KMnO_4 werden in 1 l Wasser gelöst. Nach längerem Stehen wird durch ausgeglühten Asbest filtriert. 2. 0,25 g reines metallisches Antimon werden in einem 600 ccm Erlenmeyerkolben mit 12 bis 15 ccm konz. Schwefelsäure und 10–12 g Kaliumsulfat erhitzt, bis alles gelöst ist. Die Lösung wird auf 250 ccm mit Wasser verdünnt und 20 ccm konz. Salzsäure hinzugefügt. Nach dem Abkühlen auf 10–15° wird mit der Permanganatlösung bis zur schwachen Rosafärbung titriert.

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. - KMnO}_4 = \frac{\text{Gewicht des metallischen Antimons}}{\text{ccm Permanganat}} \\ = \text{Titer der Lösung.}$$

Kresol. Farblose Flüssigkeit. Spez. Gew. 1,039, Siedepunkt 198°.

Kuoxam. 50 g Kupfervitriol werden in 300 ccm Wasser auf dem Dampfbade gelöst, nach dem Erkalten gibt man tropfenweise soviel Ammoniak zu, bis alles Kupferhydroxyd ausgefällt ist und sich durch Blaufärbung der Beginn der Wiederauflösung anzeigt. Der Niederschlag wird abgesaugt, ausgewaschen und noch feucht mit 25 %igem Ammoniak bis zur Lösung versetzt. Die Lösung erfolgt im Erlenmeyerkolben unter Kühlung. Kuoxam ist im Dunkeln aufzubewahren. Haltbarkeit etwa 3 Wochen.

Magnesiämischung. 55 g kristallisiertes Magnesiumchlorid und 105 g Ammonchlorid werden unter Zusatz von etwas Salzsäure zu einem Liter gelöst.

Paraffinöl-Paraffin flüssig D. A. B. 5. Spez. Gew. 0,885, Siedepunkt über 360°.

Petroläther. Spez. Gew. 0,650–0,660, Siedegrenzen 30–80°.

Salpetersäure, konzentriert, chemisch rein $s = 1,48$. Die Salpetersäure ist besonders auf Schwefelfreiheit zu prüfen.

Salzsäure, konzentriert, chemisch rein $s = 1,19$.

Schwefelsäure, konzentriert, chemisch rein $s = 1,84$.

Soda-Salpetermischung, 5:3, schwefelfrei.

Tetrachlorkohlenstoff. Spez. Gew. 1,599 bis 1,60 bei 15°, Siedepunkt 76–78°. Darf beim Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure keine Gelbfärbung geben, beim Schütteln mit Wasser dürfen keine Chlorverbindungen in Lösung gehen. Die wässrige Ausschüttelung darf Jodzinkstärke nicht blau färben. 50 ccm CCl_4 dürfen beim Verdunsten keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

[A. 56.]

Der Harzgehalt des schwedischen Kienteers.

Mitgeteilt aus dem Laboratorium der Chem. Fabrik Flörsheim,
Dr. H. Noerdlinger A.-G., Flörsheim a. M.

von A. CAROSELLI und CASP. SCHNEIDER.

(Eingeg. 10./2. 1925.)

Die nachstehende Arbeit wurde bereits im Jahre 1921 ausgeführt, konnte aber aus geschäftlichen Gründen bisher nicht veröffentlicht werden. Sie wurde veranlaßt durch einen Patentstreit, für dessen Entscheidung die einwandfreie Feststellung des Harzgehaltes im schwedischen Kienteer von Wichtigkeit war. Unter Harzgehalt war hierbei die Menge der im Kienteer in Form von Kolophonium enthaltenen Abietinsäure gemeint. In der einschlägigen Literatur waren einwandfreie Angaben darüber nicht vorhanden. Zwar findet sich bei Lunge-Berl¹⁾ die Behauptung, Kienteer enthielte 30 % Harzsäuren, indessen stützt sich diese Behauptung lediglich auf die hohe Säurezahl des Kienteers. Diese kann aber als maßgebend für den Harzgehalt nicht angesehen werden, da der Kienteer außer Harzsäuren beträchtliche Mengen anderer Säuren z. B. Essigsäure, höhere Fettsäuren und Oxsäuren enthält. In einer eingehenden, die Zusammensetzung des norwegischen Holzteers behandelnden Arbeit von Mjoen²⁾ ist die Anwesenheit von Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure nachgewiesen worden. Über die Menge der vorhandenen Harzsäuren ist in dieser Arbeit nichts erwähnt. Knut Ström³⁾ gibt den Gehalt des Nadelholzteers an Harzsäuren mit 7 % an.

Nachdem unsere Arbeit vollendet war, erschien eine Abhandlung von Marcusson und Picard⁴⁾ über die

¹⁾ Chem.-techn. Untersuchungsmethoden S. 542 ff. [1911].

²⁾ Z. ang. Ch. 25, 97 ff. [1902].

³⁾ Arch. f. Pharm. 1899, 525.

⁴⁾ Z. ang. Ch. 34, 201 [1921].